

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-052707

(43)Date of publication of application : 25.02.1997

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

C30B 29/04

G11B 5/72

G11B 5/84

(21)Application number : 07-202299

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 08.08.1995

(72)Inventor : ISHIKAWA JUNKO  
KITAORI NORIYUKI  
YOSHIDA OSAMU  
SASAKI KATSUMI

## (54) PRODUCTION OF THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve uniformity and binding property of a compd. at the time of forming a layer of a desired compd. on a thin film.

SOLUTION: After applying the compd. having a functional group capable of reacting with the unsatd. bond, on a carbon film such as diamond-like carbon thin film having the unsatd. bond formed on a base material by an ECR plasma CVD process, etc., the compd. is irradiated with UV rays to bring both into reaction and to conbind the film and the compd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-52707

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 3 0 B 29/04		7202-4G	C 3 0 B 29/04	Z
G 1 1 B 5/72			G 1 1 B 5/72	
5/84		7303-5D	5/84	B

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-202299

(22) 出願日 平成7年(1995)8月8日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 石川 准子

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内

(72) 発明者 北折 典之

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内

(72) 発明者 吉田 修

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜上に所望の化合物の層を形成する際に、前記化合物の均一性と結着性をより向上させる。

【解決手段】 ECR プラズマCVD 法等により基材上に形成された不飽和結合を有するダイヤモンドライクカーボン薄膜等の不飽和結合を有する炭素膜上に、該不飽和結合と反応可能な官能基を有する化合物を塗布した後、紫外光を照射して両者を反応させて、前記膜と前記化合物とを結合させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和結合を有する炭素膜に、前記不飽和結合と反応可能な官能基を有する化合物を塗布した後、該塗布面に紫外光を照射することにより、前記化合物を前記炭素膜に結合させて薄膜を形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項 2】 前記炭素膜が、不飽和結合を有するダイヤモンドライクカーボンからなる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 前記不飽和結合と反応可能な官能基を有する化合物が、フッ化アルキル基を有する化合物である請求項 1 又は 2 記載の薄膜の製造方法。

【請求項 4】 前記紫外光の波長が 400 nm 以下である請求項 1～3 の何れか 1 項記載の薄膜の製造方法。

【請求項 5】 支持体上に形成された磁性層上に、不飽和結合を有するダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成し、ついで該ダイヤモンドライクカーボン薄膜上にフッ化アルキル基を有する化合物からなる潤滑剤を塗布し、該塗布面に紫外光を照射することにより前記ダイヤモンドライクカーボン薄膜と前記潤滑剤を結合させて前記ダイヤモンドライクカーボン薄膜上に潤滑層を形成する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素膜上に所望の化合物の層を形成する方法であり、より詳しくは、不飽和結合を含む炭素膜上にこれと反応可能な官能基を有する化合物の結合させることにより薄膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】基材上に薄膜を形成する技術は古くから多種多様な方法が知られているが、電子工業、精密機械工業、情報産業等における高度な薄膜作成法として、今日ではいわゆる真空薄膜作成法が主流を占めている。この方法は、真空中で目的とする薄膜の原料化合物の粒子を生成させて基材上に付着させることにより薄膜を形成するものであり、蒸着法、スパッタ法、CVD 法、イオンプレーティング法等及びこれらの改良法が多数知られている。

【0003】真空薄膜作成法は幅広い分野で用いられており、例えば磁気記録媒体の分野では、支持体上に真空中で金属を蒸着等により付着させてなる、いわゆる金属薄膜型の磁気記録媒体の保護層としてダイヤモンドライクカーボンからなる薄膜を形成する手法が注目されている。ダイヤモンドライクカーボン薄膜は非晶質炭素膜であり、グラファイト結合とダイヤモンド結合が混在する構造と考えられている。そして、ダイヤモンドライクカーボン層を形成した後、該層上に適当な潤滑剤を塗布して潤滑層を形成することが行なわれ、今日では潤滑剤として特にフッ素系潤滑剤が汎用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来では耐久性を向上させるために、よりダイヤモンドに近いダイヤモンドライクカーボンを製造するための検討がされており、そのようなダイヤモンドライクカーボン薄膜の結合様式は炭素-炭素単結合が殆どを占めている。一方、フッ素系潤滑剤をダイヤモンドライクカーボン保護層上に塗布する場合、塗布技術の面から十分に均一な塗布は困難であり、潤滑層が不均一に塗布されているとより摩擦係数が大きくなるという問題がある。また、潤滑層は物理的に保護層上に塗布されているだけで、化学的な結合は非常に弱いため、使用を繰り返すうちに潤滑剤が離脱していったり離脱した潤滑剤がヘッドに目詰まりし、出力を低下させたり或いはジッタを発生させたりするという問題があった。このように、薄膜上に更に所望の化合物の層を形成する場合に、単に塗布しただけでは均一な塗布が難しく、しかも形成された層が十分に強固なものとならないことが多く、この点を更に改良することが望まれる。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の現状に鑑み鋭意研究した結果、不飽和結合を有する炭素膜と該不飽和結合と反応可能な官能基を有する化合物とを紫外光により反応させて両者を化学的に結合させることにより、強固で均一な薄膜が形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、不飽和結合を有する炭素膜に、前記不飽和結合と反応可能な官能基を有する化合物を塗布した後、該塗布面に紫外光を照射することにより、前記化合物を前記炭素膜に結合させて薄膜を形成することを特徴とする薄膜の製造方法を提供するものである。

【0007】本発明に用いられる不飽和結合を有する炭素膜は、不飽和結合を有するダイヤモンドライクカーボンからなるものが好ましい。不飽和結合の割合は、 $sp^3$  結合と  $sp^2$  結合の比率が  $sp^3/sp^2 < 9$  であることが望ましい。不飽和結合の数が少ないと官能基を有する化合物との反応が不充分となる。なお、本発明において炭素膜は通常、何らかの基材（支持体）上に形成されるが、その種類は限定されない。

【0008】かかる不飽和結合を有する炭素膜は、例えば ECR プラズマ CVD 法における炭素源として、不飽和結合、芳香環を多く含む化合物を用いることにより製造でき、特に炭素源としてはベンゼンが好適である。

【0009】本発明は、前記のような不飽和結合を有する炭素膜上に所望の化合物を結合させて薄膜を形成する方法であり、炭素膜の不飽和結合と結合し得る官能基を有する化合物を用いる必要があるが、官能基の種類としては不飽和結合と結合し得るものであれば何れでもよ

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の方法は特に、磁性層上に形成されたダイヤモンドライクカーボン薄膜からなる保護層上に潤滑層を形成するのに好適である。すなわち、支持体上に形成された磁性層上に、不飽和結合を有するダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成し、ついで該ダイヤモンドライクカーボン薄膜上にフッ化アルキル基を有する化合物からなる潤滑剤を塗布し、該塗布面に紫外光を照射することにより前記ダイヤモンドライクカーボン薄膜と前記潤滑剤を結合させて前記ダイヤモンドライクカーボン薄膜上に潤滑層を形成する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法を提供することができる。

【0011】ここで用いられる潤滑剤としては、特にフッ化アルキル基を有する化合物からなるものが好ましく、特にパーフルオロポリエーテルからなる潤滑剤が好ましい。パーフルオロポリエーテル系潤滑剤としては、分子量2000～5000のものが好適であり、例えば「FOMBLIN Z DIAC」〔カルボキシ基変性、モンテカチーニ（株）製〕、「FOMBLIN Z DOL」〔アルコール変性、モンテカチーニ（株）製〕の商品名で市販されているものが使用できる。これらの潤滑剤は、フッ素系不活性溶媒（例えば住友スリーエム（株）製「フロリナート」等のパーフルオロカーボン、モンテカチーニ（株）製「ガルデン」等のパーフルオロポリエーテル）、アルコール系溶媒等の適当な溶媒に溶解させた0.001～10重量%程度の溶液として塗布するのがよい。また、潤滑剤はそのまま或いは適当な溶剤で希釈した後、超音波発振装置を備えた超音波噴霧器により噴霧する方法により保護層上に塗布することもできる。この方法はより潤滑剤の塗布を均一にできる。

【0012】磁気記録媒体の磁性層上に形成されたダイヤモンドライクカーボン薄膜とパーフルオロポリエーテル系潤滑剤との反応について説明する。まず適当な支持体上に磁性層を形成し、その上に不飽和結合を有するダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成する。このようなダイヤモンドライクカーボン薄膜は、ECRプラズマCVD法において、ベンゼンを炭素源として用いることにより容易に得ることができる。ダイヤモンドライクカーボン薄膜中の不飽和結合の割合は、 $sp^3$ 結合と $sp^2$ 結合の比率で $sp^3/sp^2 < 9$ 、特に $0.25 < sp^3/sp^2 < 4.5$ であることが望ましい。ダイヤモンドライクカーボン薄膜の厚さは限定されないが、50～300 Åが好適である。

【0013】ついで、かかるダイヤモンドライクカーボン薄膜上に前記のような方法でパーフルオロポリエーテル系潤滑剤を塗布する。その後、紫外光を塗布面に照射する。紫外光としては近紫外光（波長400～300 nm）、遠紫外光（波長300～200 nm）、真空紫外光（波長200～1 nm）の何れを照射してもよいが、波長が400 nm以下の紫外光を全て照射するのがよい。紫外光の照射時間は

ダイヤモンドライクカーボン薄膜や潤滑剤の種類により異なる。紫外光による反応の進行はラマンスペクトルにより確認され、潤滑剤とダイヤモンドライクカーボンとが結合していることはラマンスペクトルのベースライン（蛍光線）の傾きが小さくなることにより確認できる。かかる反応は真空チャンバ内で実施することが望ましい。それにより磁性層の形成、ダイヤモンドライクカーボン保護層の形成、フッ素系潤滑剤の噴霧、そして保護層と潤滑剤の紫外光の照射による潤滑層の形成の各工程を連続的に真空中で行なうことができる。

## 【0014】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0015】実施例1

磁性層（コバルト製、厚さ2000 Å）が形成されたPETフィルム（厚さ6 μm）の磁性層上に、ECRマイクロ波プラズマCVD法により不飽和結合を有するダイヤモンドライクカーボンからなる保護層（厚さ100 Å）を形成した。ここでは原料としてベンゼンをガス化したものを用いた。このダイヤモンドライクカーボン薄膜上に潤滑剤であるパーフルオロポリエーテル（FOMBLIN Z DIAC、モンテカチーニ（株）製）をフッ素系不活性溶媒（フロリナートFC-77、住友スリーエム（株）製）で0.05重量%濃度となるように希釈した溶液を塗布しながら400 nm以下の紫外光を塗布面に照射した。なお、フィルムの走行速度は3 m/分であり、この速度で紫外光により潤滑剤とダイヤモンドライクカーボンとの結合は充分に進行する。その後フロリナートFC-77にて洗浄を行なった。

## 【0016】実施例2

実施例1において、パーフルオロポリエーテルとして「FOMBLIN Z DEAL」（モンテカチーニ（株）製）を用い、その他は実施例1と同様にしてダイヤモンドライクカーボン薄膜と潤滑剤とを反応させた。

## 【0017】実施例3

実施例1において、パーフルオロポリエーテルとして「FOMBLIN Z DOL」（モンテカチーニ（株）製）を用い、その他は実施例1と同様にしてダイヤモンドライクカーボン薄膜と潤滑剤とを反応させた。

## 【0018】実施例4

実施例1において、パーフルオロポリエーテルとして「FOMBLIN AM 2001」（モンテカチーニ（株）製）を用い、その他は実施例1と同様にしてダイヤモンドライクカーボン薄膜と潤滑剤とを反応させた。

## 【0019】実施例5

実施例1において、パーフルオロポリエーテルとして「FOMBLIN Z DISOC」（モンテカチーニ（株）製）を用い、その他は実施例1と同様にしてダイヤモンドライクカーボン薄膜と潤滑剤とを反応させた。

## 【0020】実施例6

## 5

実施例1において、パーフルオロポリエーテルとして「デムナムSH」（ダイキン（株）製）を用い、その他は実施例1と同様にしてダイヤモンドドライカーボン薄膜と潤滑剤とを反応させた。

## 【0021】実施例7

実施例1において、パーフルオロポリエーテルとして「デムナムSP」（ダイキン（株）製）を用い、その他は実施例1と同様にしてダイヤモンドドライカーボン薄膜と潤滑剤とを反応させた。

## 【0022】比較例1

実施例1において、パーフルオロポリエーテルを塗布した後、紫外光を照射せずに洗浄を行なった。

## 【0023】比較例2

実施例2において、パーフルオロポリエーテルを塗布した後、紫外光を照射せずに洗浄を行なった。

【0024】＜性能評価＞上記実施例1～7及び比較例1～2により得られた、磁性層、ダイヤモンドドライカーボン保護層及びフッ素系潤滑層が形成されたフィルムを巻き取った後、常法により、カーボンブラックとバインダー樹脂（塩化ビニル系樹脂とウレタンプレポリマー）とからなる厚さ5000Åのバックコート層をベースフ

## 6

ィルムの磁性層と反対の面に形成した。得られたフィルムを8mm巾に裁断し、カセットケースにローディングし8mmカセットテープを得た。この8mmカセットテープを、市販8mmVTRを改造した測定システムにセットし、ジッターメーターによりジッター（ns）を測定し、また下記の方法で再生出力の経時変化をそれぞれ測定した。これらの結果を表1に示す。

＜再生出力の経時変化＞再生出力の経時変化は下記A～Cの3つのパターンにより測定した。

10 (A) テスト用映像信号を記録し、巻戻し、再生した時の出力の経時変化を測定した。

(B) (A)の後、引き続きテープを巻戻し、ヘッドクリーニングした後、再生した時の出力の経時変化を測定した。

(C) (B)の後、引き続きテープを巻戻し、ヘッドクリーニングした後、再生し、途中で一旦再生を停止した時の出力（C<sub>1</sub>）の経時変化と、次いで再度ヘッドクリーニングした後、その位置から引き続き残りを再生した時の出力（C<sub>2</sub>）の経時変化を測定した。

20 【0025】

【表1】

	ジッタ (ns)	Aの出力 (dBm)			Bの出力 (dBm)			Cの出力 (dBm)			
								C <sub>1</sub> の出力		C <sub>2</sub> の出力	
		10秒後	40秒後	70秒後	10秒後	40秒後	70秒後	10秒後	40秒後	10秒後	40秒後
実 施 例	1	60	-11	-11	-11	-12	-11	-10	-11	-10	-10
	2	62	-12	-12	-13	-12	-12	-12	-13	-12	-12
	3	59	-11	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12
	4	60	-11	-12	-11	-10	-11	-11	-11	-11	-11
	5	63	-12	-12	-12	-11	-11	-12	-11	-12	-12
	6	63	-11	-12	-13	-11	-11	-12	-11	-12	-12
	7	61	-12	-13	-13	-12	-13	-13	-13	-13	-13
比 較 例	1	73	-12	-15	-20	-12	-16	-20	-12	-16	-15
	2	72	-11	-15	-22	-11	-14	-21	-11	-16	-15

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 克己

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内